

JAPANESE PATENT No. 2604262

Date of Patent January 29, 1997



Int.Cl G03C 11/24

Title: Method Of Withdrawn Of A Photo Film Support

Application number: 2-92596

Date of filing: April 9, 1990

Inventor: Kensaku NAKAMURA, et al

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

Panack Industrial Co. Ltd.

Abstract:

A photo film has a support made of triacetylcellulose film. A surface of the supports is provided with a layer containing nitrocellulose and gelatine. The support is withdrawn from the photo film. A method thereof has a first process and a second process. In the first process, the photo film is previously processed in aqueous solution of a surface active agent. In the second process, the photo film is processed in aqueous liquid of a proteolytic enzyme, and the layer is removed from the support.

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】特許公報(B2)  
(11)【特許番号】第2604262号  
(24)【登録日】平成9年(1997)1月29日  
(45)【発行日】平成9年(1997)4月30日  
(54)【発明の名称】写真フィルム支持体の回収方法  
(51)【国際特許分類第6版】

G03C 11/24

【FI】

G03C 11/24

【請求項の数】3

【全頁数】5

- (21)【出願番号】特願平2-93596  
(22)【出願日】平成2年(1990)4月9日  
(65)【公開番号】特開平3-54557  
(43)【公開日】平成3年(1991)3月8日  
(31)【優先権主張番号】特願平1-106841  
(32)【優先日】平1(1989)4月26日  
(33)【優先権主張国】日本(JP)  
(73)【特許権者】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地

(73)【特許権者】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】パナック工業株式会社

【住所又は居所】神奈川県南足柄市広町392

(72)【発明者】

【氏名】林 剛一

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】藤曲 佐寿朗

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】中村 健作

【住所又は居所】神奈川県南足柄市広町392 パナック工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】石田 隆一

【住所又は居所】神奈川県南足柄市広町392 パナック工業株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】柳川 泰男

【審査官】藤井 勲

(56)【参考文献】

【文献】特開 昭62-160451 (JP, A)

【文献】特開 昭53-15829 (JP, A)

【文献】特開 昭52-97738 (JP, A)

【文献】特開 昭50-80371 (JP, A)

【文献】特開 昭52-138131 (JP, A)

【文献】米国特許2698235 (US, A)

#### (57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、ニトロセルロース及びゼラチンを含有する下塗層が形成されてなる写真フィルムから、該支持体を回収する方法において、該写真フィルムを界面活性剤を含む水溶液で前処理する第一工程、及び、第一工程で前処理した写真フィルムを、蛋白質分解酵素を含む水溶液で処理して該下塗層を該支持体から除去する第二工程から成ることを特徴とする写真フィルム支持体の回収方法。

【請求項2】該第二工程において、蛋白質分解酵素と陰イオン界面活性剤とを含む水溶液で処理することを特徴とする請求項1記載の写真フィルム支持体の回収方法。

【請求項3】該第一工程及び該第二工程と、更に、該第二工程で得られた支持体を、過酸化水素水で処理して漂白する第三工程とから成ることを特徴とする請求項1記載の写真フィルム支持体の回収方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【発明の分野】

本発明は、写真フィルム支持体の回収方法に関し、特に、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、ニトロセルロース及びゼラチンを含有する下塗層が形成されてなる写真フィルムから、該支持体を再使用可能な状態で回収する方法に関する。

##### 【発明の技術的背景】

写真感光材料は、一般にプラスチックフィルムから成る支持体上に、下塗層、バック層、及び、感光層、中間層、表面保護層等の写真層が形成されて成る。

本明細書において、「写真フィルム」の用語は、写真層を有する感光材料はもちろんのこと、写真層を塗設する前の、所謂「写真用ベース」（支持体+下塗層）をも意味する。

一般に支持体は、三酢酸セルロースフィルムから成っているが、このような支持体は、通常、結合酢酸量 60～

62%の酢酸セルロースを可塑剤と共に、例えば、メチレンクロライド-メチルアルコール混合溶剤等に溶解してドープを形成し、このドープを濾過、脱泡後、金属ドラム又はエンドレスバンドのような連続的に移動する支持体上に流延し、溶剤を蒸発させる流延成膜法により製造される（例えば、特公昭45-9074号公報参照）。

支持体の表面には、支持体と感光層等の写真層との接着力を強化するための下塗層が設けられる。また、写真層が設けられた面とは反対側の面に、帯電防止、カールの調整、すべり性付与、アンチハレーション等のためのバック層が設けられることが一般的である。バック層は、直接支持体上に設けられる場合と、下塗層を介して支持体上に設けられる場合とがある。

支持体に接して設けられる下塗層及びバック層は、支持体に対して膨潤性ないし一部溶解性を有する液体を溶媒とする溶液にして、上記支持体の表面に塗布される。

このような方法で塗布されて形成された層は、一部支持体の内部に浸透し、アンカーリング現象により支持体と強固に結びついている。

写真フィルムは、感光、現像処理後においても支持体は何等変化を受けないので、使用済みの不用の写真フィルムから支持体のみを回収し、新しい写真フィルム用の原材料として再使用することは省資源の面から極めて重要である。

一般に、写真フィルムからその支持体を回収する方法として、次のような方法がある。

その一つは、まず、感光材料製造工程や加工工程から廃却物として排出される、写真層の塗布前又は塗布後の写真フィルムや、病院、映画会社、放送局、現像所等の感光材料のユーザーから排出される使用済フィルムなどを蓄積し、このような写真フィルムを1～数cm角以下の大きさにチップ化し、このチップを蛋白質分解酵素を含む水溶液中に浸漬して、感光層などの写真層及び下塗層のようなゼラチン含有層を脱膜する。その後、チップ

ブを水洗し、染色されているチップについては、アセトン-メタノール混合溶剤などを用いて塗料を抽出除去する。次いで、このチップを更に水洗及び乾燥して得られた再生使用持チップを、写真フィルム支持体の製造又は他の用途に用いる方法である。

また、他の方法は、特開昭 53-15829 号公報に記載された方法であり、この方法は、三酢酸セルロースフィルムを支持体として、そのバック層及び／又は下塗層に分子量 5,000 以上の合成高分子化合物を含有してなる写真フィルムから、三酢酸セルロース支持体を回収する方法において、予め、三酢酸セルロースフィルムを溶解又は膨潤せしめる有機溶剤を、少なくとも 1 種含有する有機溶剤液、又は無機酸を含有する溶液で前処理をすることを特徴とする写真フィルムの回収処理方法である。この方法は、高度の品質要求のために、そのバック層及び／又は下塗層に分子量 5,000 以上の合成高分子化合物を添加した写真フィルムから、三酢酸セルロース支持体を回収するためには有効な方法である。

一方、下塗層を、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に強固に結合させるために、ゼラチンを含む下塗層にニトロセルロース (NC) を含有させることが古くから行なわれているが、上記の公知の写真フィルムからの支持体の回収方法によっては、このニトロセルロースを上記支持体から完全に除去することは極めて困難であり、品質の優れた三酢酸セルロースフィルムの再生チップを回収することが困難である。

即ち、三酢酸セルロースフィルムの再生チップの品質検査は、例えば、メチレンクロライド-メタノール

(9:1) の混合溶剤に再生チップを溶解してドープにし、そのドープの透過率及び不溶解物の存在を光学的に調べることにより評価するのであるが、上記再生チップにニトロセルロースが含有されていると、ドープの透過率が低下し不溶解物の量が増加する。従って、このような再生チップは、これから写真支持体を製造する際にトラブルを引き起こすとか、製造された写真支持体の品質が低下するなどの欠点があるために写真支持体として再利用することができない。

従って、ニトロセルロースを含有する低品質の上記再生チップは、ニトロセルロースを完全に除去するために、再度アセトン-メタノール混合溶剤などを用いる抽出除去処理をしなければならぬ。しかしながら、アセトン-メタノール混合溶剤を使用することによる爆発の危険性があり、抽出除去処理の繰り返し及びアセトン-メタノール混合溶剤の蒸留精製等によるコスト増大などのた

めに、実際的には、ニトロセルロースを含有する低品質の上記再生チップは大部分焼却処分しなければならないという問題点がある。

#### [発明の目的]

本発明の目的は、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、ニトロセルロース及びゼラチンを含有する下塗層が形成されてなる写真フィルムから、実質的にニトロセルロースを含有せず、写真用支持体として再利用できる品質の優れた三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の再生チップを、容易に安全にしかも低コストで回収することができる方法を提供することである。

#### [発明の要旨]

本発明は、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、ニトロセルロース及びゼラチンを含有する下塗層が形成されてなる写真フィルムから、該支持体を回収する方法において、該写真フィルムを界面活性剤を含む水溶液で前処理する第一工程、及び、第一工程で前処理した写真フィルムを、蛋白質分解酵素を含む水溶液で処理して該下塗層を該支持体から除去する第二工程から成ることを特徴とする写真フィルム支持体の回収方法にある。

上記本発明の好ましい態様は、下記のとおりである。

- 1) 該第一工程で使用する界面活性剤が、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤又は陰イオン界面活性剤であることを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 2) 該第一工程で使用する界面活性剤が、ポリエチレングリコールエーテル系の非イオン界面活性剤であることを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 3) 該第一工程を、界面活性剤を含むアルカリ性水溶液を使用して行なうことを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 4) 該第一工程を、30～60℃の温度で、写真フィルムの感光層、中間層、下塗層、バック層などが膨潤又は軟化するまで行なうことを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 5) 該第二工程において、蛋白質分解酵素と陰イオン界面活性剤とを含む水溶液で処理することを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 6) 該陰イオン界面活性剤が、高級アルコール硫酸エステル塩であることを特徴とする上記写真フィルム支持体の回収方法。
- 7) 第二工程で得られた支持体を、過酸化水素水で処理して漂白することを特徴とする上記写真フィルム支持体

の回収方法。

〔発明の詳細な記述〕

本発明の回収方法を適用する写真フィルムは、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、少なくとも下塗層が形成されたものであり、下塗層に少なくともニトロセルロース及びゼラチンが含有されているものである。このような写真フィルムは前記のように感光材料製造・加工工程やユーザーから多量に排出されるものである。

上記ニトロセルロースはそれ自体公知であり、通常10～14%程度の窒素量のものである。下塗層には、通常ニトロセルロースが約0.01～2.0g/m<sup>2</sup>の量で、ゼラチンが約0.01～2.0g/m<sup>2</sup>の量で含有されている。

本発明において、第一工程の処理を行なう前に、前記のようにして収集蓄積した写真フィルムをチップ化して辺の長さが数cm以下、好ましくは約1cm～約4cmである大きさのチップにする。

本発明の第一工程においては、この写真フィルムチップを、界面活性剤を含む水溶液で前処理する。

上記界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤又は陰イオン界面活性剤の、それ自体公知のどのような界面活性剤も使用することができるが、特に、非イオン界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤としては、特に、ポリエチレングリコールエーテル系の界面活性剤、例えば、高級アルコールのポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェノールのポリエチレングリコールエーテル、ソルビタンエステルなどの界面活性剤が好ましく、陽イオン界面活性剤としては一～三級アミン系、第四アンモニウム系界面活性剤が好ましく、また陰イオン界面活性剤としては後に例示するような界面活性剤が好ましい。第一工程で使用される界面活性剤を含む水溶液中の界面活性剤の濃度は、通常使用される濃度、例えば0.1～5重量%の濃度であってもよい。

第一工程で使用される界面活性剤を含む水溶液は、適当なアルカリ化剤を添加することによってアルカリ性水溶液にすることが好ましい。アルカリ化剤の具体例としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウムを挙げることができる。このアルカリ化剤の濃度は、使用される界面活性剤の種類、処理される写真フィルムの組成等により変わるが、この水溶液のpHが8以上、特に8～12になるような濃度であることが好ましい。

第一工程の前処理は、室温～約70℃、特に、30～60℃

の温度で、写真フィルムの感光層、中間層、下塗層、バック層などが膨潤又は軟化するまで、一般に10～100分間攪拌下に行なうことが好ましい。第一工程の処理後、普通1～30分間水洗して、第一工程の処理液を除去する。

本発明の第二工程においては、第一工程で前処理した写真フィルムを、蛋白質分解酵素を含む水溶液で処理して、感光層などと共に前記下塗層を支持体から除去する。

上記蛋白質分解酵素としては、ゼラチンを分解し得る酵素であればどのような蛋白質分解酵素（プロテアーゼ）であってもよい。例えば、動物起源のプロテアーゼ（ペプシン、トリプシンなど）、植物起源のプロテアーゼ

（パパイン、キモパパイン、プロメライン、フィシンなど）、微生物起源のプロテアーゼ〔放線菌プロテアーゼ（プロナーゼ）など〕の蛋白質分解酵素を使用することができる。第二工程での処理液は、使用する蛋白質分解酵素がゼラチンを分解するために最適であるpH値に調整されていることが好ましい。上記蛋白質分解酵素の処理液中の濃度は、一般に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

本発明の第二工程で使用する処理液には、蛋白質分解酵素と共に陰イオン界面活性剤を含有させてもよい。上記陰イオン界面活性剤としては、それ自体公知のどのような陰イオン界面活性剤も使用することができるが、特に、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン付加物の硫酸エステル塩などであることが好ましい。陰イオン界面活性剤の濃度は、通常使用される濃度、例えば0.1～5重量%の濃度であってもよい。

第二工程の処理は、室温～約70℃、特に、30～60℃の温度で、感光層などと共にニトロセルロース及びゼラチンを含む下塗層が支持体から除去されるまで、一般に10～200分間攪拌下に行なうことが好ましい。第二工程の処理後、普通1～30分間水洗し、第二工程の処理液を除去する。

本発明の回収方法により回収される支持体が着色された支持体である場合には、本発明の第二工程で処理して得られた下塗層が除去された支持体を、次いで過酸化水素水で処理して漂白することが好ましい。

上記過酸化水素水中の過酸化水素の濃度は1～20重量%であることが好ましい。上記漂白処理条件は、過酸化水素水の濃度、第二工程から得られた支持体の着色度等によって異なるが、一般に、室温～90℃、特に70～90℃の温度で、支持体が十分に漂白されるまで、一般に

30～150 分間攪拌下に行なうことが好ましい。漂白処理後、普通 1～30 分間水洗して、支持体を十分に洗浄する。

本発明により回収された三酢酸セルロースからなる支持体チップは、写真フィルム用支持体を製造するためのドープにしたとき、透過率が優れており、不溶解物も含有していないために、新規な三酢酸セルロースと同様に、写真フィルム用支持体を製造するために再使用することができる。

次に実施例により実施例を更に具体的に説明する。

#### 〔実施例 1〕

映写済のカラーポジフィルム（ニトロセルロースとゼラチンとを含有し、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の下塗層を有する）を約 3cm 角の大きさにチップ化し、このチップ 1300g を使用して下記の処理を行なった。

なお、上記フィルム中のニトロセルロースは、水 200ml、濃硫酸 700ml 及びジフェニルアミン 3.7g を混合して調製した均一液を、ガラス棒を使用してフィルム上に滴下し、上記フィルムがブルーに変色したことによって確認した。

また、上記フィルム中のゼラチンは、C. I. ベーシックバイオレット 3 (C. I. 42555) 0.5g を水 1000ml と混合して調整した均一液に、上記フィルムのチップを 5 分間浸漬し、紫色に呈色したことによって確認した。

#### （第一工程）

非イオン界面活性剤として高級アルコールのポリエチレングリコールエーテル（商品名「エマルゲン 106」、花王株式会社製）30g と炭酸ナトリウム 20g とを水 3000ml に溶解して、処理液を調製した。

この処理液に上記チップを浸漬し、45℃に維持して 45 分間攪拌を続けて、前処理した。

前処理したチップを 20～25℃の水中で 20 分間攪拌しながら水洗した。

#### （第二工程）

蛋白質分解酵素（プロナーゼ E: 科研化学株式会社製）2g と陰イオン界面活性剤として高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩（商品名「モノゲン」( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  が主成分)、第一工業製薬株式会社製）20g とを水 3000ml に溶解して、処理液を調製した。

この処理液に上記第一工程で得られたチップを浸漬し、55℃に維持して 40 分間攪拌を続けて、処理した。

処理したチップを 20～25℃の水中で 20 分間攪拌しながら水洗した。

#### （漂白処理）（第三工程）

35%過酸化水素水 300ml を水 3000ml と混合して漂白処理液を調製した。

この処理液に上記第二工程で得られたチップを浸漬し、80℃に維持して 90 分間攪拌を続けて処理した。

処理したチップを 20～25℃の水中で 30 分間攪拌しながら水洗した。

水洗したチップを 80℃で 60 分間乾燥して、回収チップを得た。

上記のようにして回収したチップをメチレンクロライド／メタノール（9:1）混合溶剤に溶解して、15%濃度のドープを調製した。このドープを、透過率測定器（コタキ製作所（株）製 光電比色計）を使用して透過率を測定し、目視により不溶解物の存在の有無を観察した。その結果を第 1 表に示す。

#### 〔実施例 2〕

実施例 1 の第二工程において、陰イオン界面活性剤を使用せず、チップの浸漬、攪拌時間を 120 分間に変更した他は、実施例 1 におけると同様に実施して、チップを回収した。

上記のようにして回収したチップについて、実施例 1 におけると同様にして、透過率を測定し、目視により不溶解物の存在の有無を観察した。その結果を第 1 表に示す。

#### 〔比較例 1〕

実施例 1 で使用したものと同様のチップ 1300g を、蛋白質分解酵素（プロナーゼ E: 科研化学株式会社製）2g を水 3000ml に溶解した処理液に浸漬し、55℃に維持して 1 時間攪拌を続けて処理した。

処理したチップを 20～25℃の水中で 20 分間攪拌しながら水洗し、乾燥した。

得られたチップを、メタノール／アセトン（7/3）混合溶剤でソックスレー抽出器を用いて 30 分間処理して染料を抽出した。

得られたチップを 20～25℃の水中で 10 分間攪拌しながら水洗し、乾燥した。

上記のようにして回収したチップについて、実施例 1 におけると同様にして、透過率を測定し、目視により不溶解物の存在の有無を観察した。その結果を第 1 表に示す。

#### 〔比較例 2〕

実施例 1 で使用したものと同様のチップ 1300g を、メタノール／アセトン（7/3）混合溶剤 3000ml 中に浸漬し、約 25℃で 10 時間放置した。

その後、このチップを 3000ml の水で 10 分間洗浄し、乾燥した。

上記のようにして回収したチップについて、実施例 1 に

おるけと同様にして、透過率を測定し、目視により不溶解物の存在の有無を観察した。その結果を第 1 表に示す。

〔参考例 1〕

比較例 1 で得られたチップを、更に、メタノール／アセトン（7/3）混合溶剤 3000ml を使用した抽出処理を 2 回繰り返して処理した。

その後、このチップを 3000ml の水で 10 分間洗浄し、乾燥した。

上記のようにして回収したチップについて、実施例 1 におけると同様にして、透過率を測定し、目視により不溶解物の存在の有無を観察した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

例	透過率	不溶解物
実施例 1	85%	なし
実施例 2	78%	なし
比較例 1	70%	あり
比較例 2	60%	あり
参考例 1	85%	なし

第 1 表の結果から明らかなように、処理対象物として、下塗層にニトロセルロースを含有する写真フィルムを使用した場合、実施例 1 及び実施例 2 で回収したチップはドープの透過率が高く不溶解物がないので、新規な三酢酸セルロースと同様にして、写真フィルム用支持体を製造するために再使用することができるが、比較例で回収したものは、いずれもドープの透過率が低く白濁しており、かつ不溶解物（ゲル）があり、写真フィルム用支持体を製造するための原料として使用できないものであった。

比較例で得られたチップを、実施例で得られたものと同様に再使用可能であるようにするためには、参考例 1 に示すように更にメタノール／アセトン混合溶剤による抽出精製処理を繰り返すことが必要であった。

〔発明の効果〕

本発明の写真フィルム支持体の回収方法は、三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の表面に、ニトロセルロース及びゼラチンを含有する下塗層が形成されてなる写真フィルムから、実質的にニトロセルロースを含有せず、写真用支持体として再利用できる品質の優れた三酢酸セルロースフィルムからなる支持体の再生チップを、容易に安全にしかも低コストで回収することができるという顕著に優れた効果を奏することができる。